

**BEST AVAILABLE COPY**  
**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2003-183389

(43)Date of publication of application : 03.07.2003

(51)Int.CI.

C08G 73/00  
 C08J 5/18  
 C08K 5/095  
 C08K 5/12  
 C08K 5/521  
 C08L 79/00  
 C08L101/00  
 H01B 1/12  
 H01B 1/20  
 H01B 13/00  
 // (C08L101/00  
 C08L 79:00 )

(21)Application number : 2002-297904

(71)Applicant : COMMISS ENERG ATOM  
 CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
 SCIENTIFIQUE

(22)Date of filing : 10.10.2002

(72)Inventor : PRON ADAM  
 DUFOUR BRUNO  
 RANNOU PATRICE  
 TRAVERS JEAN-PIERRE

(30)Priority

Priority number : 2001 200113045 Priority date : 10.10.2001 Priority country : FR

**(54) USE OF SULFONIC ACID, PHOSPHONIC ACID, AND PHOSPHORIC ACID AS DOPANT FOR POLYANILINE AND CONDUCTIVE POLYANILINE BASED COMPOSITE MATERIAL**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a composition containing a conductive polyaniline polymer, particularly a polyaniline composition, and a method for producing a conductive polyaniline film which particularly exhibits good mechanical properties, is used as a deposited film on a substrate or a self-supported fine film, and is used in the formation of transparent electrodes particularly in the field of optoelectronics.

**SOLUTION:** A dopant particularly having double functionalities, i.e., at least one acidic group capable of rendering a polyaniline conductive by protonation and a group capable of improving the mechanical properties of the conductive polymer is used.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 06.10.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

Searching PAJ

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-183389

(P2003-183389A)

(43)公開日 平成15年7月3日(2003.7.3)

(51)Int.Cl.  
C 08 G 73/00  
C 08 J 5/18  
C 08 K 5/095  
5/12  
5/521

識別記号

F I  
C 08 G 73/00  
C 08 J 5/18  
C 08 K 5/095  
5/12  
5/521

マーク(参考)  
4 F 071  
4 J 002  
4 J 043  
5 G 301

審査請求 未請求 請求項の数33 OL (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2002-297904(P2002-297904)  
(22)出願日 平成14年10月10日(2002.10.10)  
(31)優先権主張番号 0113045  
(32)優先日 平成13年10月10日(2001.10.10)  
(33)優先権主張国 フランス(FR)

(71)出願人 590000514  
コミツサリア タ レネルジー アトミー  
ク  
フランス国・75752・パリ・15エム・リ  
ユ・ドゥ・ラ・フェデラシオン・31-33  
(71)出願人 500174661  
サントル・ナショナル・ドゥ・ラ・レシェ  
ルシュ・サイエンティフィーク  
フランス・F-75794・パリ・セデック  
ス・16・リュ・ミシェル・アンジュ・3  
(74)代理人 100064908  
弁理士 志賀 正武 (外7名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリアニリンおよび導電性ポリアニリンベース複合材料のドーパントとしてのスルホン酸、ホスホン酸およびリン酸の使用

(57)【要約】

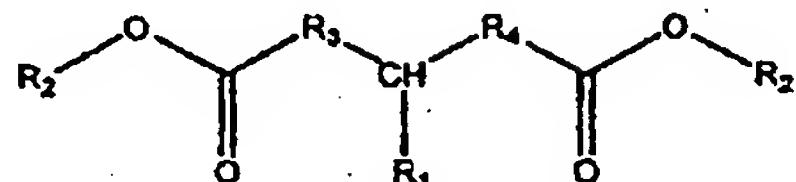
【課題】 導電性ポリマーを含む組成物、特にポリアニリンベース組成物を提供する。特に良好な機械特性を示し、かつ、支持体上に堆積した薄膜の形態または自己支持型(self-supported)薄膜の形態で用いることができる導電性ポリアニリンベース膜の製造に関する。このような材料は、特にオプトエレクトロニクスの分野で、透明電極の形成などに用いられる。

【解決手段】 特に、二重の官能性、すなわちポリアニリンをプロトネーションしてそれを導電性にすることができる少なくとも一つの酸性基と、導電性ポリマーの機械特性を改善することができる基とを有するドーパントを用いることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一そのエメラルディン塩基形態で存在するポリアニリン、および  
一以下の一般式：

## 【化1】



(I)

## 【式中、

—R<sub>1</sub>は—SO<sub>2</sub>(OH)または—PO(OH)<sub>2</sub>または—OPO(OH)<sub>2</sub>を示す、

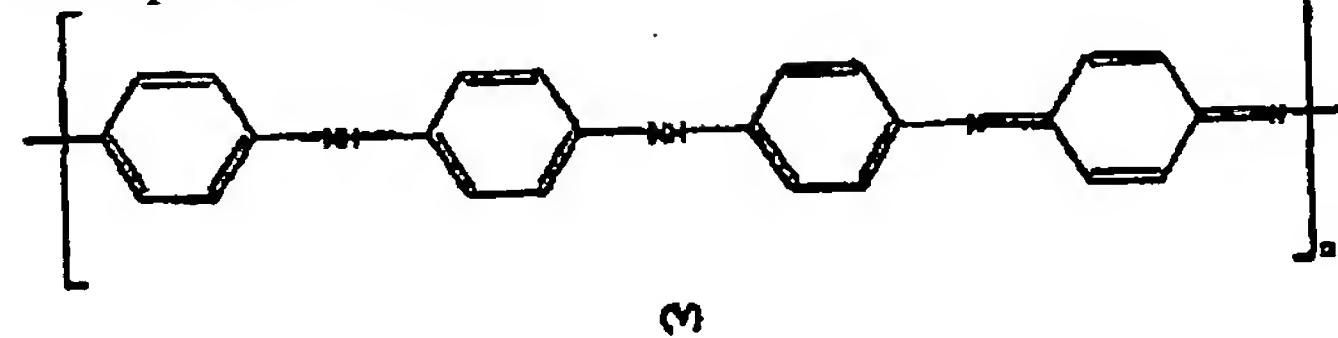
—R<sub>2</sub>基は、同一でも異なってもよく、鎖中に一以上の芳香族基および/または一以上の酸素原子を含むことができる直鎖または分枝鎖を有する飽和または不飽和の炭化水素基を示すか、あるいは、環式または芳香族炭化水素基を示す、および

—R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は、独立に、直接結合を示すか、あるいは鎖中に一以上の芳香族基および/または一以上の酸素原子を含むことができる直鎖または分枝鎖を有する飽和または不飽和炭化水素基を示すか、または環式または芳香族炭化水素基を示す]に対応するドーパント、を含む、導電性ポリアニリン膜または導電性ポリアニリンベース複合材料の製造のための組成物。

【請求項2】 ドーパントが、式(I)に対応し、そこでR<sub>2</sub>が5から12の炭素原子を含む直鎖または分枝状のアルキル基である、請求項1記載の組成物。

【請求項3】 ドーパントが、式(I)に対応し、そこでR<sub>2</sub>が直鎖または分枝状のアルキル基であり、その鎖中に1から3の酸素原子を含む、請求項1記載の組成物。

【請求項4】 ドーパントが、式(I)に対応し、そこでR<sub>3</sub>が直接結合であり、かつR<sub>4</sub>がメチレン基であ



(II)

に対応する、請求項1ないし7のいずれか一項に記載の組成物。

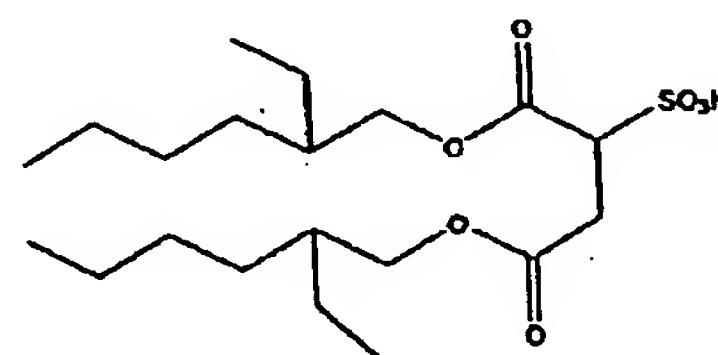
【請求項9】 ポリアニリンに対するドーパントのモル比が、0.4から0.6の範囲内である、請求項1ないし8のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項10】 さらに可塑剤を含む、請求項1ないし

る、請求項2または3記載の組成物。

【請求項5】 ドーパントが、以下の式：

## 【化2】

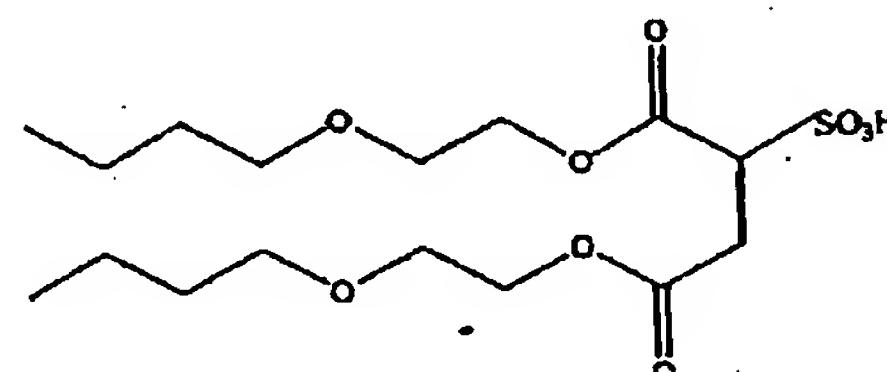


(III)

に対応する、請求項1記載の組成物。

【請求項6】 ドーパントが、以下の式：

## 【化3】

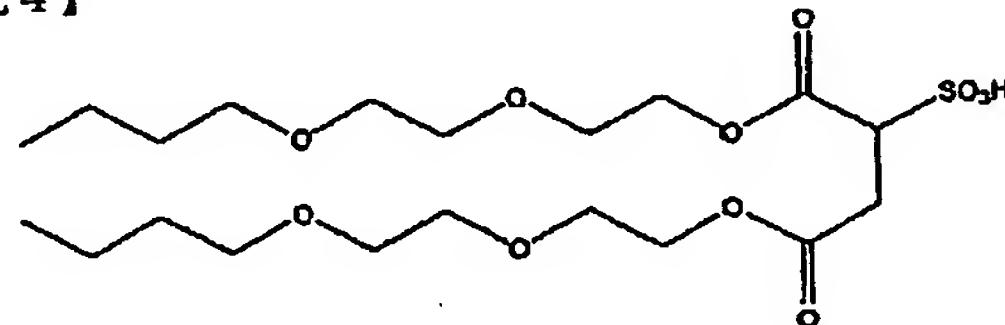


(IV)

に対応する、請求項1記載の組成物。

【請求項7】 ドーパントが、以下の式：

## 【化4】



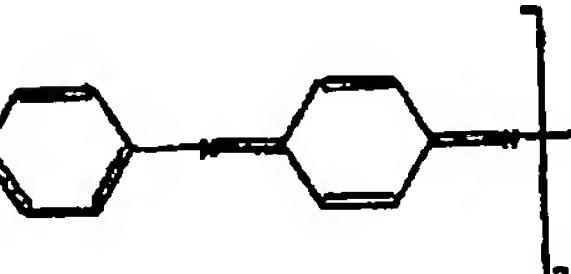
(V)

に対応する、請求項1記載の組成物。

【請求項8】 ポリアニリンが、10より多い多数の繰り返し単位を含み、当該繰り返し単位が以下の式

## (V) :

## 【化5】



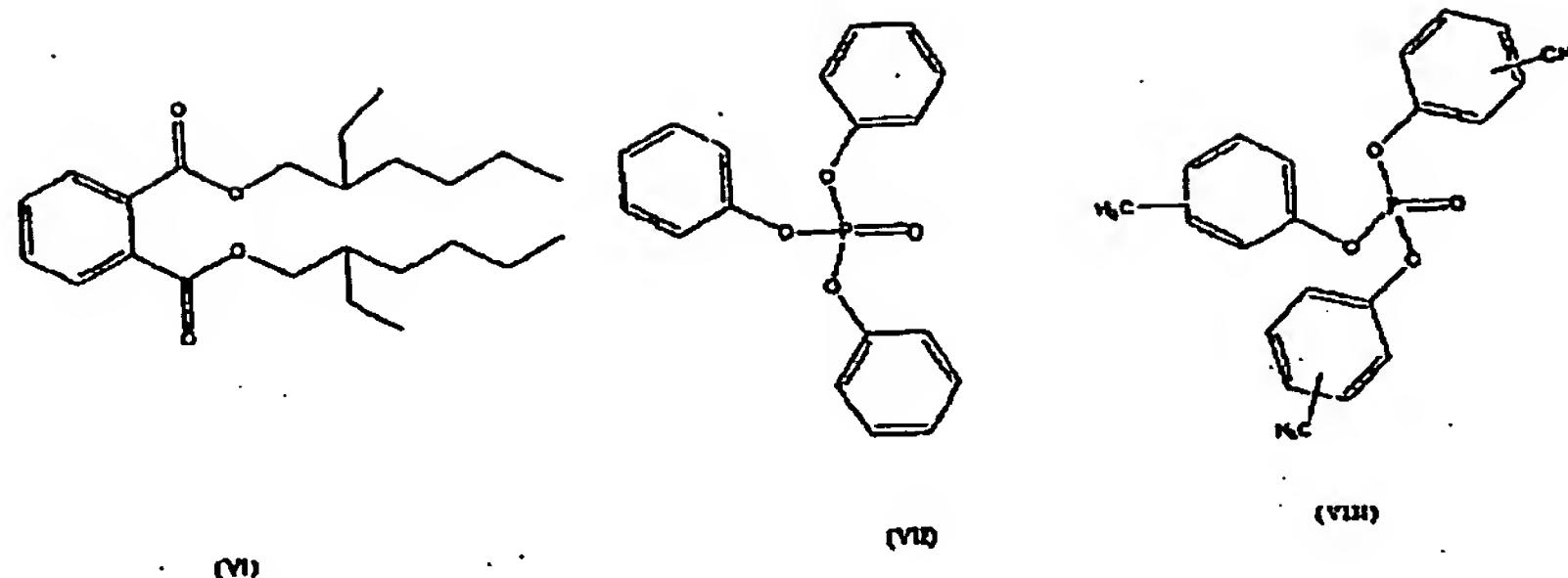
9のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項11】 可塑剤が、フタル酸のジエステルおよびリン酸のエステルから選択される、請求項10記載の組成物。

【請求項12】 可塑剤が、以下の式：

## 【化6】

(3)



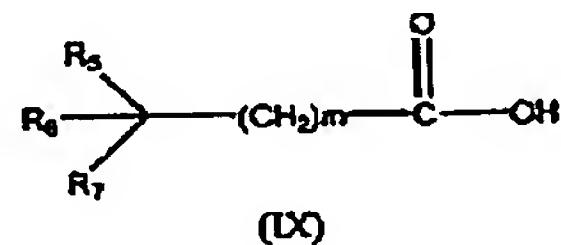
の化合物から選択される、請求項11記載の組成物。

【請求項13】 ポリアニリンに対する可塑剤の含量が、10から40重量%であることを特徴とする、請求項10ないし12のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項14】 さらに溶媒を含む、請求項1ないし13のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項15】 溶媒が、以下の一般式(IX)：

【化7】



【式中、

—R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>およびR<sub>7</sub>は、それぞれ、H、F、Cl、BrおよびCNからなる原子群から選択される同一の原子、または少なくとも二つの異なる原子を示し、かつ、—mは0に等しいか、あるいは12未満、好ましくは4未満の整数である]に対応する、請求項14記載の組成物。

【請求項16】 溶媒が、2,2-ジクロロ酢酸、2,2-ジフルオロ酢酸、ペルフルオロ酢酸、クロロジフルオロ酢酸、ブロモ酢酸、クロロ酢酸およびこれらの混合物から選択される、請求項14または15記載の組成物。

【請求項17】 溶媒が、2,2-ジクロロ酢酸である、請求項16記載の組成物。

【請求項18】 ポリアニリン含量が、0.1から10重量%である、請求項14ないし17のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項19】 導電性ポリアニリン膜の製造方法であって、連続的に以下の工程：

—請求項1ないし13のいずれか一項に記載の組成物を調製する工程、および

—前記組成物から、熱処理によって膜を形成する工程を含むことを特徴とする方法。

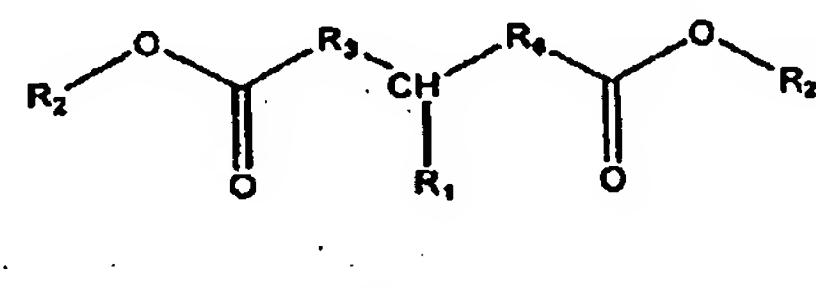
【請求項20】 導電性ポリアニリン膜の製造方法であって、連続的に以下の工程：

—請求項14ないし18のいずれか一項に記載の組成物を支持体上に注ぐ工程、および

—前記溶媒を蒸発させることによって膜を形成する工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項21】 以下の一般式：

【化8】



【式中、

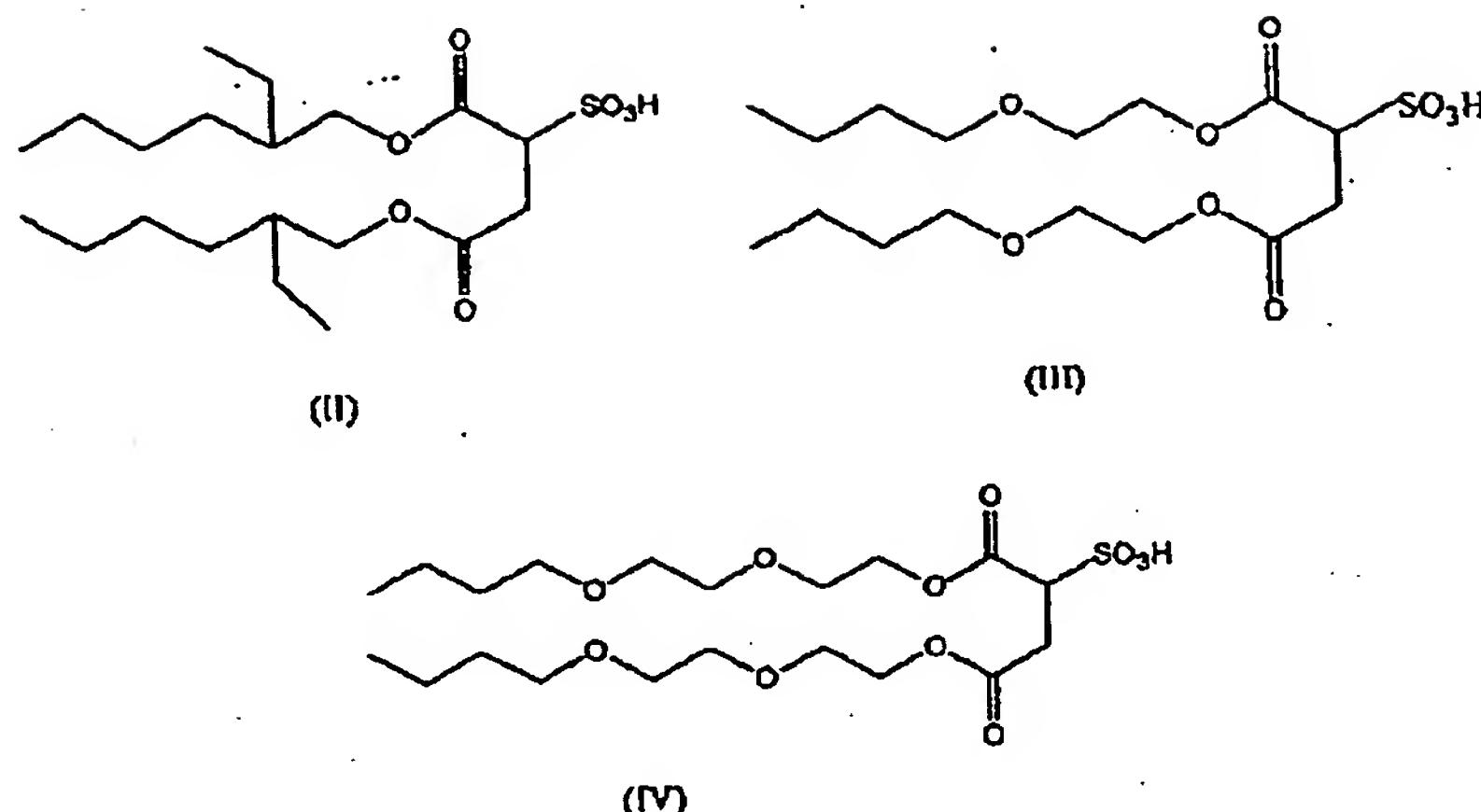
—R<sub>1</sub>は—SO<sub>2</sub>(OH)または—PO(OH)<sub>2</sub>または—OPO(OH)<sub>2</sub>を示す、

—R<sub>2</sub>基は、同一でも異なってもよく、鎖中に一以上の芳香族基および/または一以上の酸素原子を含むことができる直鎖または分枝鎖を有する飽和または不飽和の炭化水素基を示すか、あるいは、環式または芳香族炭化水素基を示す、および

—R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は、独立に、直接結合を示すか、あるいは鎖中に一以上の芳香族基および/または一以上の酸素原子を含むことができる直鎖または分枝鎖を有する飽和または不飽和炭化水素基を示すか、または環式または芳香族炭化水素基を示す]に対応する化合物によりドープされた導電性ポリアニリン。

【請求項22】 以下の式：

【化9】



に対応する酸から選択された酸によってドープされた、  
請求項2・1記載のポリアニリン。

【請求項23】 さらに可塑剤を含む、請求項21または22記載のポリアニリン。

【請求項24】 可塑剤がトリフェニルホスファートである、請求項23記載のポリアニリン。

【請求項25】導電性ポリアニリンベース複合材料の  
製造方法であって、連続的に以下の工程：

—請求項1ないし13のいずれか一項に記載の組成物を  
絶縁性ポリマーと混合する工程；

—得られた混合物から、熱処理によって複合材料を形成する工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項 26】 導電性ポリアニリンベース複合材料の  
製造方法であって、連続的に以下の工程：

—請求項14ないし18のいずれか一項に記載の溶媒中のポリアニリン組成物からなる第一の溶液を、溶媒中の絶縁性ポリマーの第二溶液と混合する工程；

—得られた混合物から、溶媒を蒸発させることにより複合材料を形成する工程を含むことを特徴とする方法。

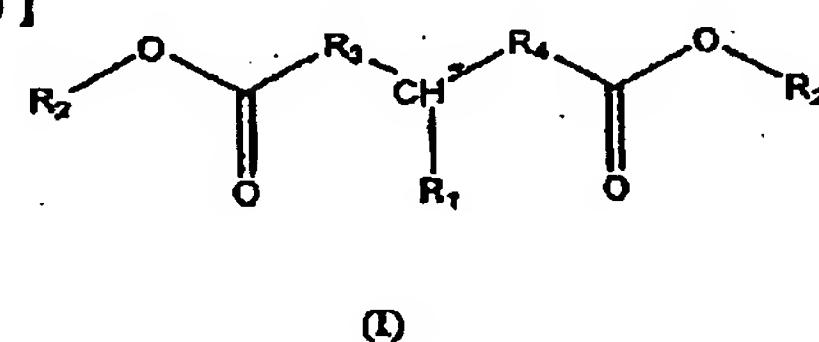
【請求項 27】 第一の溶液の溶媒と第二の溶液の溶媒  
が同一であることを特徴とする、請求項 26 記載の導電  
性複合材料の製造方法。

【請求項28】 請求項25ないし27のいずれか一項に記載の導電性複合材料の製造方法であって、絶縁性ポリマーが、ポリ(塩化ビニル)のようなビニルポリマー、セルロースアセタートのようなセルロースポリマー、ポリ(メチルメタクリラート)のようなアクリルポリマー、ポリ(エチレンテレフタラート)のようなポリ

エステル型のポリマー、ポリアミド-6, 6のようなポリアミド型のポリマー、およびこれらの混合物から選択されることを特徴とする方法。

【請求項 29】 以下の一般式：

[化 10]



〔式中、

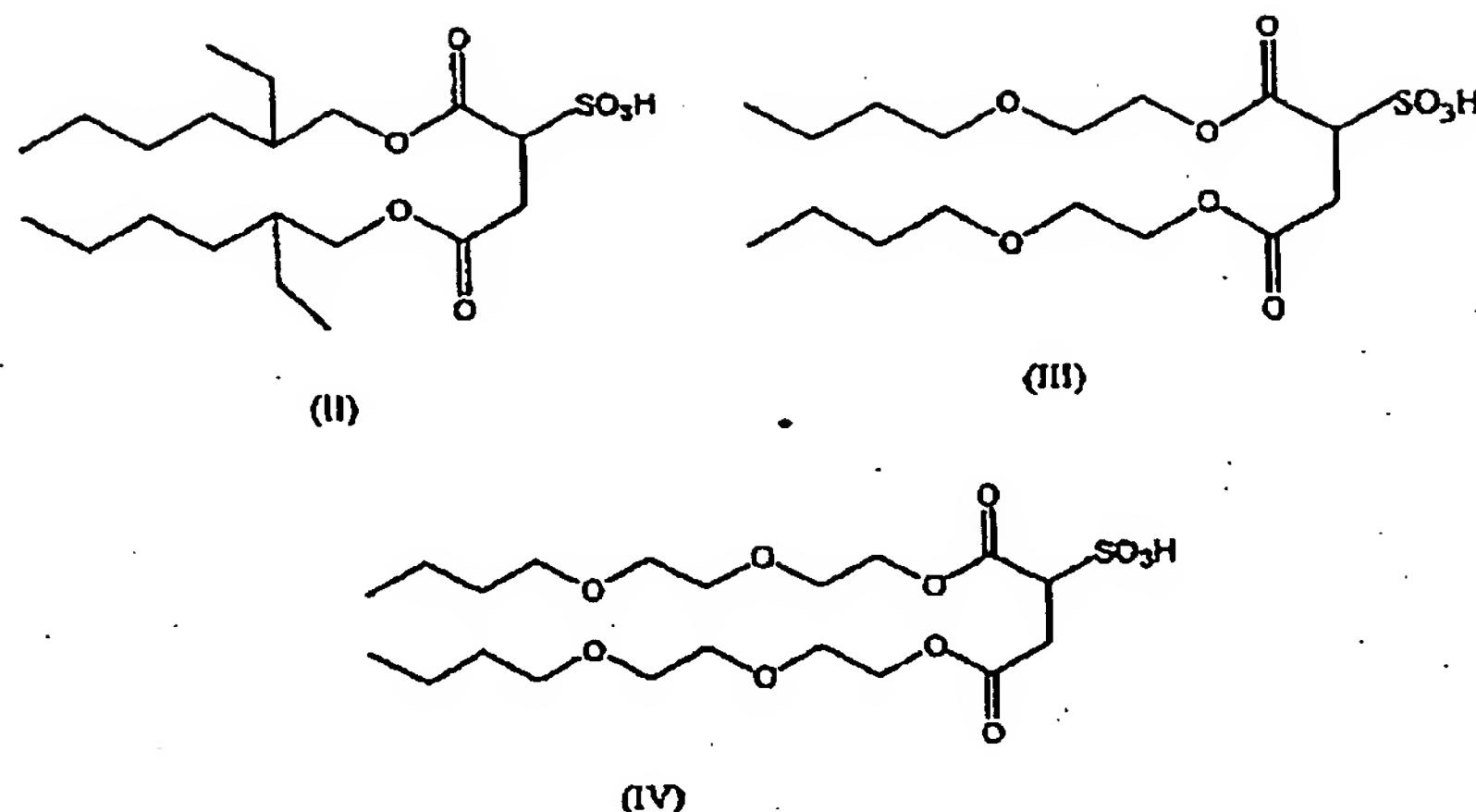
-R<sub>1</sub>は-SO<sub>2</sub>(OH)または-PO(OH)<sub>2</sub>または-OPO(OH)<sub>2</sub>を示す、

—R<sub>2</sub>基は、同一でも異なってもよく、鎖中に一以上の芳香族基および／または一以上の酸素原子を含むことができる直鎖または分枝鎖を有する飽和または不飽和の炭化水素基を示すか、あるいは、環式または芳香族炭化水素基を示す、および

—R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は、独立に、直接結合を示すか、あるいは鎖中に一以上の芳香族基および/または一以上の酸素原子を含むことができる直鎖または分枝鎖を有する飽和または不飽和炭化水素基を示すか、または環式または芳香族炭化水素基を示す] のドーパントによりドープされた導電性ポリアニリンが分散されている絶縁性ポリマー・マトリックスを含む導電性複合材料。

【請求項30】 ポリアニリンが、以下の式：

[化11]



に対応する酸から選択された酸によってドープされてい  
る、請求項29記載の導電性複合材料。

【請求項31】さらに可塑剤を含む、請求項29または30記載の導電性複合材料。

【請求項32】絶縁性ポリマーが、ポリ(メチルメタクリラート)であることを特徴とする、請求項29ないし31のいずれか一項に記載の導電性複合材料。

【請求項33】導電性複合材料のポリアニリン含量が、0.01から40重量%であることを特徴とする、請求項29ないし32のいずれか一項に記載の導電性複合材料。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明の主題は、導電性ポリマーを含む組成物、特にポリアニリンベース組成物である。これらの組成物は、特に良好な機械特性を示し、かつ、支持体上に堆積した薄膜の形態または自己支持型(self-supported)薄膜の形態で用いることができる、導電性ポリアニリンベース膜の製造に関する。これらの膜は、単一のポリマーのみ、すなわちポリアニリンのみから構成されても、また、導電性複合材料を構成するいくつかのポリマーから構成されてもよく、これは慣例的なポリマー、特にエラストマーを含み、かくして導電性材料に弹性を付与することもできる。このような材料は、その適用を、特にオプトエレクトロニクスの分野に見出し、そこで透明電極の形成に用いられる。

##### 【0002】

【従来の技術】ポリアニリンは、一般的にPANIと称され、多くの研究の主題を形成している。その明白な導電特性に加えて、安価なアニリンモノマーからのその合成は、簡単で、かつ、優れた収率を与える。さらに、ポリアニリンの導電性形態は、空気に対して、優れた化学的安定性を示す。

【0003】しかしながら、導電性となるには、一般に非導電性塩基形態で得られるポリアニリンが、導電性膜の調製前または前記膜の調製後のいずれかに行うことができる、ドーピング剤によるプロトネーション段階を受

けなければならない。

【0004】しかしながら、ポリアニリン膜形成後のドーピングは、ポリアニリンが大部分の有機溶媒に殆ど可溶性を示さない不溶解性化合物であるという限りにおいて、困難な段階である。

【0005】さらに、プロトネーションされると、ポリアニリンの導電性形態は、無極性または極性の弱い溶媒には実質的に不溶性であり、このため、導電性複合材料の形成に関与することは望めない。

【0006】刊行物(1) : Synthetic Metals, 48, 1992, pp. 91-97は、ポリアニリンのドーピング、およびかくして得られた複合体の有機溶媒における溶解の両方を可能にする官能化プロトン酸(protonic acids)の使用を示す。かかるプロトネーション剤は、例えば、ドデシルベンゼンズルホン酸、またはCSAとして知られるショウノウスルホン酸である。しかしながら、この方法によって得られた導電性膜は、ポリアニリン膜に固有の平凡な機械特性と凡庸な導電率を示す。

【0007】刊行物(2) : J. Phys. : Condens. Matter, 10, 1998, pp. 8293-8303は、酸性溶媒、例えば2,2-ジクロロ酢酸における、AMPSAとして知られる2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸の存在下での導電性ポリアニリンの調製について記載している。しかしながら、非金属的挙動と金属的挙動との間の遷移が起こる温度は上記PANI-CSA系より低いものの、電気伝導率は、これと同一の系で測定されるものよりも低い。

【0008】刊行物(3) : Polymer, 1993, Volume34, Number 20, pp. 4235-4240、および刊行物(4) : Synthetic Metals 80, 1996, pp. 191-193は、リン酸型ジエステルのプロトネーション剤を用いた導電性ポリアニリンの調製方法を示す。実験されたプロトネーション剤は、特に、ビス(2-メチルプロピル)水素ホスファート、ビス(2-エチルヘキシル)水素ホスファート、ビス(n-オクチル)水素ホスファート、およびジフェニル水素ホスファートである。特に可塑性を含む機械特性は、先の調製法と比べて改善されているが、電気伝導率は、比較

的中程度のままであり、10から65S/cmの範囲である。

【0009】刊行物(5)：FR2796379は、改善された機械特性を示すポリアニリンの調製方法を示す。この発明者は、DEHEPSAとしてしられる、特に4-スルホフタル酸の2-エチルヘキシルジエステルなどの、4-スルホフタル酸型ジエステルのドーパントを用いる。この方法でドープされたポリアニリンは、妥当な電気伝導率を示すが、後でわかるように、35%のオーダーという中程度の破断時の伸びを示す。

【0010】かくして、導電性ポリアニリンに関して、良好な電気伝導率を有すると共に、可塑性と柔軟性の両方の観点から十分な機械特性をも示す化合物を得る必要がある。

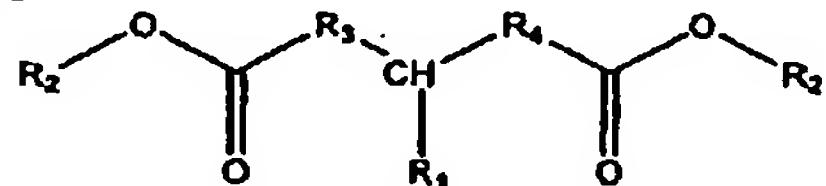
【0011】最後に、係る導電性ポリアニリンを含み、かつ、導電性ポリマーの存在によって損害を受けない、複合材料に固有の機械特性を有する、電気伝導性の複合材料を得る必要がある。

#### 【0012】

【発明が解決しようとする課題および課題を解決するための手段】本発明の目的は、ポリアニリンのプロトネーションを与えると同時に機械特性を改善するドーパントの新規ファミリーの使用である。かくして、これらの新規試薬は、その構造に、二重の官能性、すなわちポリアニリンをプロトネーションしてそれを導電性にすることができる少なくとも一つの酸性基と、導電性ポリマーの機械特性を改善することができる基とを示す。

【0013】これを実現するため、本発明の主題は、  
—そのエメラルディン塩基形態で存在するポリアニリン、および  
—以下の一般式：

#### 【化12】



(I)

【式中、

—R<sub>1</sub>は-SO<sub>2</sub>(OH)または-PO(OH)<sub>2</sub>または-PO(OH)<sub>2</sub>を示す、  
—R<sub>2</sub>基は、同一でも異なってもよく、鎖中に一以上の芳香族基および/または一以上の酸素原子を含むことができる直鎖または分枝鎖を有する飽和または不飽和の炭化水素基を示すか、あるいは、環式または芳香族炭化水素基を示す、および

—R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は、独立に、直接結合を示すか、あるいは鎖中に一以上の芳香族基および/または一以上の酸素原子を含むことができる直鎖または分枝鎖を有する飽和または不飽和炭化水素基を示すか、または環式または

芳香族炭化水素基を示す】に対応するドーパント、を含む、導電性ポリアニリン膜または導電性ポリアニリンベース複合材料の製造のための組成物である。

【0014】本願では、用語“ポリアニリン”は、芳香環または窒素原子において置換されたポリアニリンの形態をも指すことが明記される。

【0015】また、本願では、上記または下記の用語“導電性”とは、電気的伝導性を意味すると解する。

【0016】式(I)に関して、R<sub>1</sub>基は、-SO<sub>2</sub>(OH)または-PO(OH)<sub>2</sub>または-PO(OH)<sub>2</sub>基とすることができます。かくして、ドーパントは、それぞれ、スルホン酸、ホスホン酸またはリン酸のファミリーのメンバーである。この基は、エメラルディン塩基形態のポリアニリンのプロトネーションを与え、それを導電性とする。

【0017】この式中、R<sub>2</sub>基は、同一であっても異なってもよく、不飽和単位を含むことができ、かつ、一般に1から24の炭素原子、好ましくは5から12の炭素原子を有する直鎖または分枝鎖状の炭化水素基とすることができます。この基は、鎖中に一以上の芳香族基および一以上の酸素原子、例えば1から6の酸素原子、好ましくは2つの酸素原子を含むことができる。

【0018】例えば、R<sub>2</sub>は、1から24の炭素原子を含む、好ましくは5から12の炭素原子を含む直鎖または分枝鎖状のアルキル基、例えば2-エチルヘキシル基とすることができます；R<sub>2</sub>基は、鎖中に1から3の酸素原子を含む直鎖または分枝鎖状アルキル基、例えばブロキシエチル基またはブロキシエトキシエチル基とすることができます。

【0019】本発明によれば、R<sub>2</sub>は、環式または芳香族炭化水素基、例えばイソプロピルベンジル、ベンジル、またはフェニル基を示すこともできる。

【0020】本発明では、この基は、二重の機能、すなわち一疎水性を示す長いまたは中程度の鎖を有する炭化水素基の存在により、ドーパントのホスト物質の可塑性を強化することに寄与する、および一起に混合されるポリアニリンの、多数の有機溶媒における溶解を容易にする、ことを満たす。

【0021】R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>基は、架橋炭化水素基または直接結合(すなわち単なる結合)を示すことができる。R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は、プロトネーションする酸性官能基と、可塑化炭化水素鎖を有するエステル官能基との間に架橋を形成する。特に、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は、1から24の炭素原子を含むアルキレン基を示すことができる。好ましくは、R<sub>3</sub>は直接結合、R<sub>4</sub>はメチレン基を示す。

【0022】本発明の実施態様によれば、式(I)に対応するドーパントは、5から12の炭素原子を含む直鎖または分枝鎖状のアルキル基の形態でR<sub>2</sub>基を含むことができる。

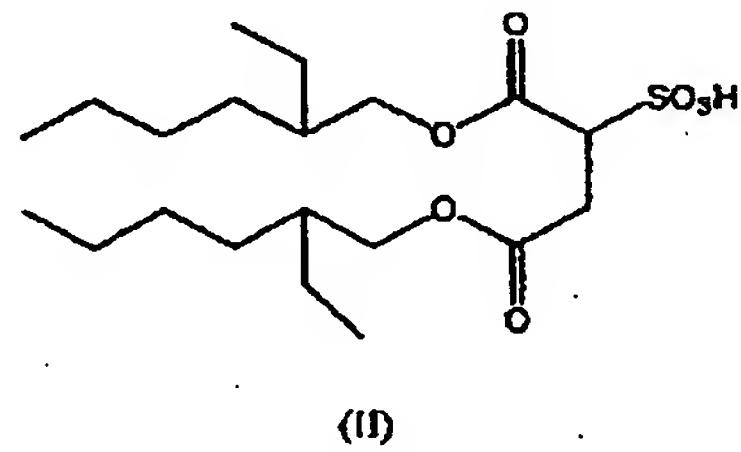
【0023】本発明の他の実施態様では、式(I)に対応するドーパントは、鎖中に1から3の酸素原子を含む直鎖または分枝鎖状のアルキル基の形態のR<sub>2</sub>基を含むことができる。

【0024】本発明の実施態様の一以上では、R<sub>3</sub>基は直接結合とことができ、かつ、R<sub>4</sub>基はメチレン基とすることができます。

【0025】R<sub>3</sub>が直接結合、R<sub>4</sub>がメチレン基を示す別の態様では、スルホン酸、ホスホン酸またはリン酸は、コハク酸型のジエステルの誘導体（ここではコハク酸が、 $\alpha$ 位が-SO<sub>2</sub>(OH)または-PO(OH)<sub>2</sub>または-OPO(OH)<sub>2</sub>基で官能化されている）を構成する。

【0026】本発明では、これらのドーパントは、以下の式に対応することができる。

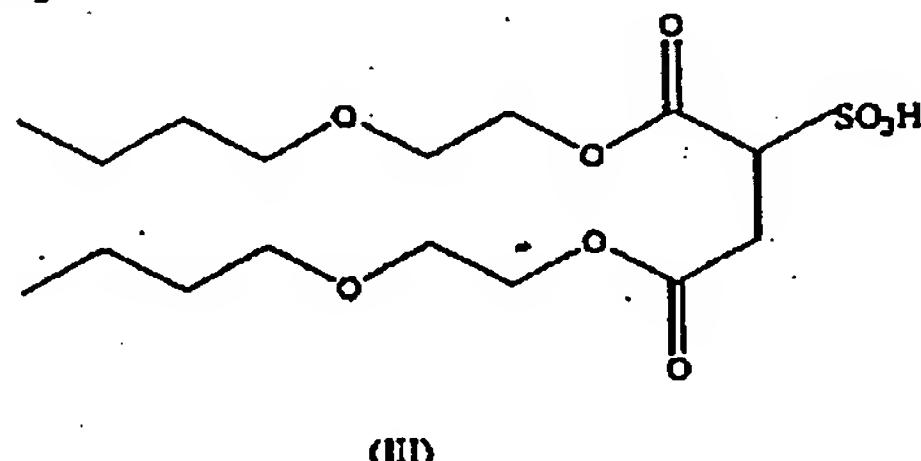
【化13】



式(II)は、DEHESSAと称する、スルホコハク酸のジ(2-エチルヘキシル)エステルに対応する。

【0027】

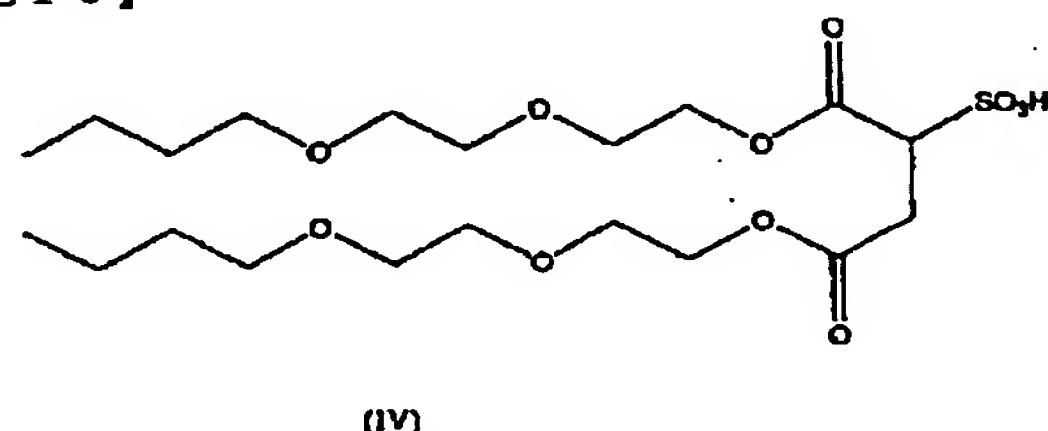
【化14】



式(III)は、DBEESSAと称する、スルホコハク酸のジ(ブトキシエチル)エステルに対応する。

【0028】

【化15】



式(IV)は、DBEEESSAと称する、スルホコハク酸のジ(ブトキシエトキシエチル)エステルに対応する。

【0029】調製方法に関しては、これらのスルホン

酸、ホスホン酸またはリン酸は、例えば、官能化コハク酸と、式R<sub>2</sub>OH (R<sub>2</sub>は上記定義を有する)のアルコールとを出発物質とするエステル化によって調製することができる。

【0030】 $\alpha$ 位が官能化されたコハク酸は、商業的に入手可能であるか、または、スルホン化、リン酸化、またはホスファテーション(phosphatation)により合成してもよい。

【0031】式(I)に含まれる化合物に関する他の可能なものに関して、おそらくは商業的に入手可能な式(I)の酸の塩を、イオン交換カラムに通過させることにより、または対応するスルホ-、ホスホノ-またはホスホロカルボン酸を、対応するアルコールR<sub>2</sub>OHでエステル化することによって調製することを考えることができる。ホスホノ-および/またはホスホロカルボン酸誘導体の場合、ホスホン酸官能基とリン酸官能基の保護基を用いる必要があるかもしれない。これらの基の選択は、当業者の技術範囲内である。

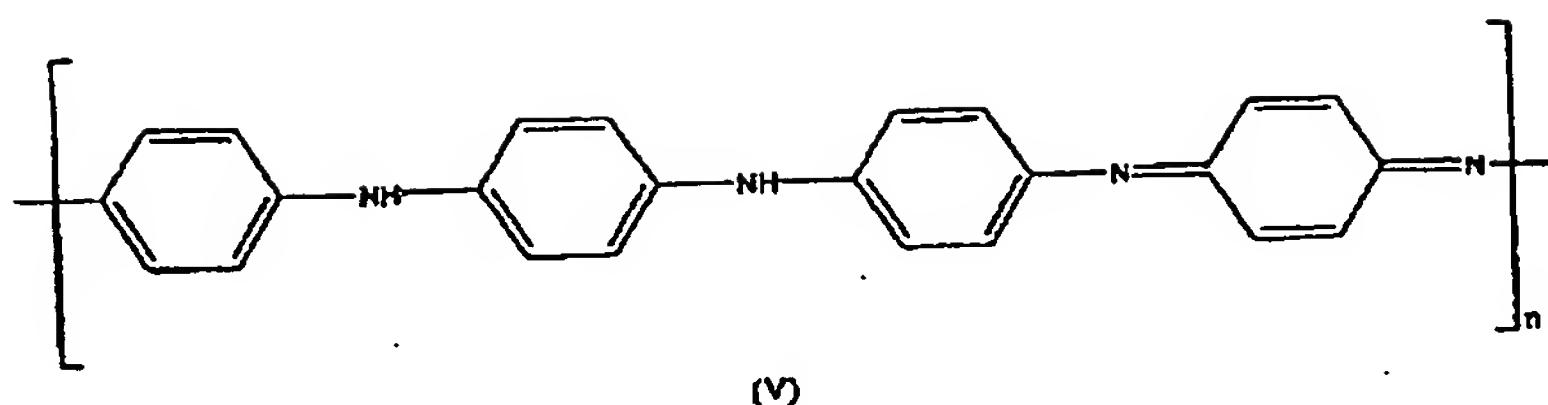
【0032】概説すると、式(I)の化合物は、エメラルディン塩基形態のポリアニリンのドーパントとして用いられる。これらのドーパントは、二重の機能を満たす。最初に、スルホン酸、ホスホン酸またはリン酸基が、ポリアニリン鎖の塩基性部、この場合にはイミン部位のプロトネーションを与え、かくしてそれを導電性とする。第二に、エステル型の官能基は、ポリマーの可塑化に寄与し、かくしてそれをより柔軟にし、種々の機械的ストレスに対してより抵抗性とする。かくして、この組成物から、100S/cmより高い導電率を示し、かつ、一般に100%より高い破断時の伸びを示す導電性の産物が得られる。さらに、エステル官能基がアルキル型の置換基を有する場合には、驚くべきことに、ドープされたポリマーの有意味な程度の構造的組織化(structural organization)をもたらすことにも寄与する。

【0033】本発明で用いられるポリアニリンは、エメラルディン塩基形態で存在する。これは、エメラルディンのプロトネーションされた(protonated)形態が、ポリアニリンに公知の他の二つの酸化状態、すなわちリューコエメラルディン(leucoemeraldine)およびパニグランニリン(pernigraniline)よりも、導電性であることがわかっているからである。

【0034】エメラルディン塩基は、化学酸化重合または酵素酸化重合、もしくはエレクトロポリメライゼーションのような他の方法によって、調製することができる。

【0035】エメラルディン塩基形態のポリアニリンは、以下の式(V)：

【化16】



(V)

に対応する。この式 (V) では、下付の  $n$  は、ポリマー鎖の繰り返し単位の数に対応する。この下付  $n$  は、本発明では、10より大きく、好ましくは500よりも大きい。ポリアニリンでは、繰り返し単位が、4つのアニリンモノマーの並びからなることに注意すべきである。

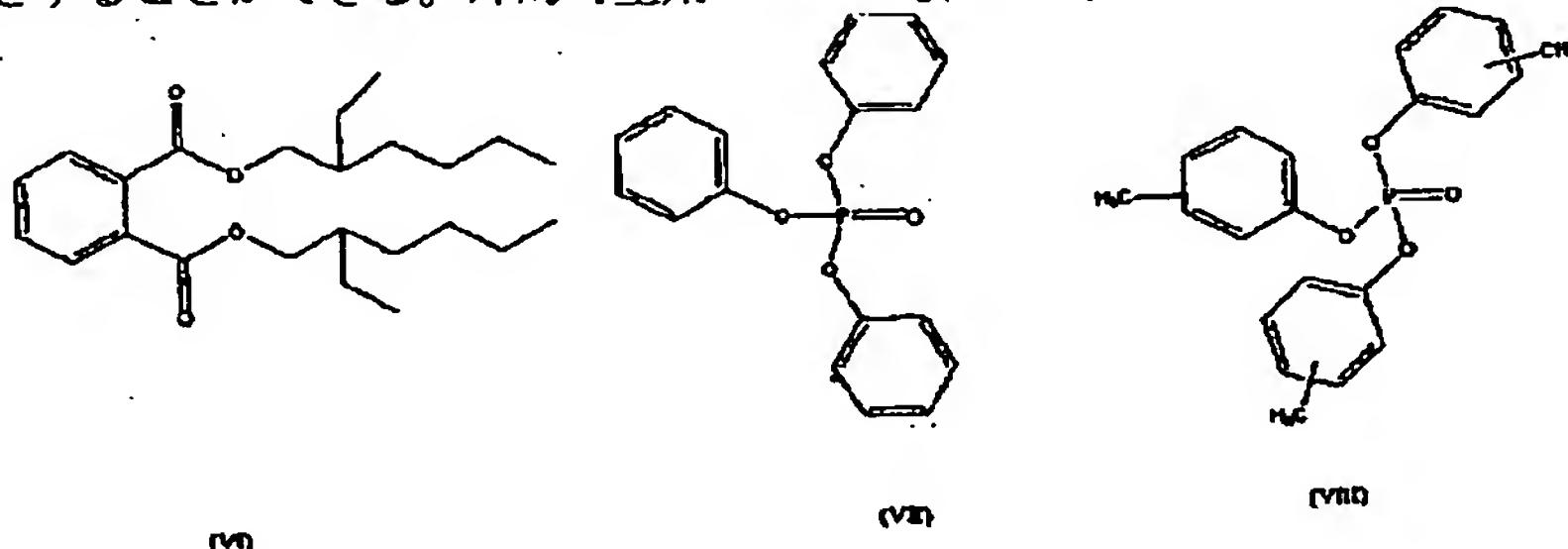
【0036】本発明にかかる組成物では、ドーパントのポリアニリンに対するモル比は、好ましくは0.4から0.6の範囲である。この比率は、ポリアニリンのモル質量を、芳香環と窒素原子とからなるモノマー単位にまで低減して、90.5 g/molと仮定することによって算出される。

【0037】下記の、組成物に対する変更は、エメラルディン塩基形態のポリアニリンとドーパントを既に含む組成物に、内的可塑剤の役割を満たすドーパントに対抗して命名された“外的可塑剤”として知られる可塑剤を添加することからなるとすることができる。外的可塑剤

は酸性を有さず、それゆえ、このために、ポリアニリン塩基をプロトネーションすることができない。ポリアニリンに対するこの可塑剤の含量は、好ましくは10から40重量%であることが好ましい。この可塑剤の存在は、この組成物からもたらされる産物の機械特性をさらに改善することに寄与する。

【0038】本発明で用いることができる可塑剤の中では、フタル酸のジエステル、例えば、DOPと称されるジ(2-エチルヘキシル)フタラート (VI)、またはリン酸のエステル、例えばTPPと称されるトリフェニルホスファート (VII) およびTTPと称されるトリトリルホスファート (VIII) から選択することができる。ここに挙げたものは、当然に、網羅的なものではなく、可塑剤の役割を満たすことができる他のファミリーの化合物にまで広げることができる。

#### 【化17】



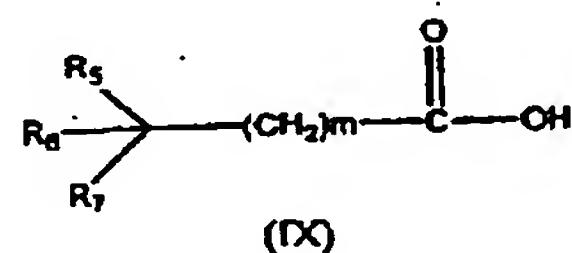
(VI)

(VII)

【0039】本発明では、上記組成物は、さらに溶媒を含むことができる。本発明では、用語“溶媒”は、単一の溶媒、並びに溶媒混合物の両方を指すことが明記される。

【0040】溶媒として、好ましくは、一般式 (IX) :

【化18】



[式中、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub> およびR<sub>7</sub> 基は、それぞれ、H、F、Cl、Br およびCN からなる原子群から選択される同一の原子、または少なくとも二つの異なる原子を示し、下付mは、0に等しいか、あるいは12未満、好ましくは4未満の整数である] に対応するカルボン酸のハロゲン化誘導体が用いられる。この溶媒のpK<sub>a</sub>は、好ましくは5を越えず、好ましくはこの溶媒は、式 (I) のスルホン酸、ホスホン酸またはリン酸よりも少なくとも0.5高いpK<sub>a</sub>を有するべきである。

【0041】例えば、本発明で用いることができる式 (IX) に対応する溶媒は、2,2-ジクロロ酢酸、2,2-ジフルオロ酢酸、ペルフルオロ酢酸、クロロジフルオロ酢酸、プロモ酢酸、クロロ酢酸またはこれらの混合物から選択される。好ましくは、使用される溶媒は、2,2-ジクロロ酢酸である。

【0042】式 (IX) の範囲に入らない他の溶媒の例、例えば、2-クロロプロピオン酸、2,2-ジクロロプロピオン酸、2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシ酢酸、シアノ酢酸、ピルビン酸、2-オキソ酢酸、2-クロロ酢酸、2-オキソ-3-メチルブタン酸、ギ酸、アクリル酸または酢酸、もしくはこれらの混合物も、本発明で用いることができる。

【0043】本発明では、ポリアニリン含量は、0.1から10重量%である。

【0044】本発明の他の主題は、導電性ポリアニリン膜の製造方法である。

【0045】本発明では、上記組成物から、有利な特性を示す導電性ポリアニリン膜を調製するための二つの方

法が可能である。

【0046】第一の方法は、出発点が、エメラルディン塩基形態のポリアニリン、上記ドーパント、および任意に本発明に係る可塑剤を含む、溶媒を欠いた組成物であり、当該組成物から膜が熱処理によって形成される。この熱処理の結果、導電性ポリアニリン膜が得られる。本発明に係る導電性ポリアニリン膜を形成する熱的処理は、射出成形、押し出し、ホットプレス、カレンダー加工、または熱成形のような、当業者に周知の慣例的な方法である。

【0047】第二の方法では、出発点は、エメラルディン塩基形態のポリアニリン、上記ドーパント、および任意に本発明に係る可塑剤、並びに溶媒を含む組成物である。この溶液を支持体、例えばガラス、アルミナ、またはポリエチレンの支持体上に注ぎ、次いで溶媒を蒸発させることにより膜を形成する。この処理の結果、支持体上に堆積した導電性の膜が得られる。得られた膜は、支持体から容易に取り出すことができ、自己支持型導電性ポリアニリン膜を与える。

【0048】本発明の別の主題は、上記化合物によってドープされたポリアニリンである。用いられるドーパントは、例えば、式 (II) のDEHESSA、式 (III) のDBEESSA、または式 (IV) のDBEEESSAのような酸から選択される。導電性ポリアニリンは、さらに可塑剤を含むことができる。この可塑剤は、例えば、トリフェニルホスファートである。

【0049】本発明の別の主題は、導電性ポリアニリンと絶縁性ポリマーとを含む導電性複合材料の製造方法である。

【0050】本発明では、用語“絶縁性ポリマー”は、単独の絶縁性ポリマーと、絶縁性ポリマーの混合物の両方を指すことが明記される。

【0051】導電性ポリアニリン膜の製造の場合のように、本発明に係る二つの方法を考慮することができる。

【0052】最初の方法では、第一の工程において、エメラルディン塩基形態のポリアニリン、ドーパントおよび任意に可塑剤を含む本発明にかかる組成物を、絶縁性ポリマーと混合する。第二の工程において、当該得られた混合物から、上記混合物の熱処理により、導電性複合材料が形成される。この処理の後に、例えば、押し出し段階を行うことができる。この方法は、溶媒の使用を必要としない利点を有する。これは、得られたポリマーマトリックスに溶媒の一部をトラップすることを避ける。

【0053】第二の方法では、第一の段階において、ポリアニリン、ドーパント、上記溶媒、および任意に可塑剤を含む本発明に係る組成物からなる第一溶液を、溶媒中の絶縁ポリマーの第二溶液と共に混合する。第二の工程では、得られた混合物から溶媒を蒸発させることによって、導電性複合材料が形成される。好ましくは、第一の溶液の溶媒と第二の溶液の溶媒とが同一である。

【0054】本発明に係る絶縁性ポリマーは、例えば、ポリ(塩化ビニル)のようなビニルポリマー、セルロースアセタートのようなセルロースポリマー、ポリ(メチルメタクリラート)のようなアクリルポリマー、ポリ(エチレンテレフタート)のようなポリエステル型のポリマー、ポリアミド-6, 6のようなポリアミド型のポリマー、およびこれらの混合物から選択することができる。

【0055】ポリアニリンに加えられたドーパントが、電気伝導性に加えて、同時にその機械特性を改善することに寄与するという限りにおいて、任意に可塑剤を含む導電性ポリアニリンポリマーを絶縁性ポリマーからなるマトリックスに添加することは、絶縁性ポリマーの機械特性を害するものではない。

【0056】本発明の他の主題は、上記ドーパントによりドープされた導電性ポリアニリンが分散された、絶縁性ポリマーマトリックスを含む導電性複合材料である。ドーパントは、例えば、式 (II) のDEHESSA、式 (III) のDBEESSA、または式 (IV) のDBEEESSAから選択することができる。この材料は、さらに可塑剤を含むことができる。この可塑剤は、例えば、トリフェニルホスファートである。導電性複合材料の形成に関与する絶縁性ポリマーは、例えば、ポリ(メチルメタクリラート)である。一般的に、複合材料のポリアニリン含量は、0.01から40重量%である。

【0057】本発明の他の特徴および利点は、添付の図面を参考にして、以下の例示的かつ非限定的な実施例を読むことによってより明確になるであろう。

#### 【0058】

【実施例】以下の実施例は、特に、導電性ポリアニリン膜および導電性複合材料の形成に用いられる、式 (II) のDEHESSA、式 (III) のDBEESSA、または式 (IV) のDBEEESSAのような、本発明に係るドーパントの使用を例示する。比較試験は、DEHEPSAとして知られる4-スルホフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)エステル、CSAとして知られるショウノウスルホン酸、またはAMPSAとして知られる2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸のような、従来技術のドーパントを用いて実施した。

#### 【0059】実施例 1

この実施例では、式 (IV) のDBEEESSAを用いてドープされたポリアニリンの導電性膜の調製を行った。これは、エメラルディン塩基形態のポリアニリンを導電性にすると同時に、その機械特性、すなわちその可塑性および柔軟性をも改善することに寄与する。

#### 【0060】a) エメラルディン塩基の製造

第一の工程では、新たに蒸留して得たアニリンの溶液を、水/エタノール/LiCl混合物中に調製した。この混合物の正確な組成は、以下の通りである：10ml (0.1097mol) のアニリン、85ml の3M水

性塩酸溶液、9.5 ml のエタノール、および 1.6 g の LiCl。この溶液を、6.25 g (0.0274 mol) の過硫酸アンモニウムからなる酸化重合剤、6.0 ml の 2M HCl、および 8 g の LiCl を含む溶液と混合した。混合前に、これら二つの溶液を -27°C まで予め冷却した。標準カロメル電極に関して反応混合物の電位を調節しながら、約 2 時間反応させた。次いで、3.64 g (0.0183 mol) の FeCl<sub>2</sub>、5 g の LiCl および 50 ml の 2M HCl からなる還元溶液を、形成されたポリアニリンの的確な酸化状態にわたるよりよい調節を発揮するために加えた。さらに一時間後に、この反応を終結させて、得られたポリマーを、濾過または遠心により反応媒体から抽出した。次いで、塩化物イオンの存在を調べる硝酸銀試験が陰性となるまで、このポリマー粉末を大量の蒸留水で洗浄した。合わせた産物を、一定質量となるまで乾燥させた。次いで、塩酸塩形態で得られたエメラルディンの塩を、2 リットルの 0.3M アンモニア水溶液で 48 時間処理することによって、エメラルディン塩基に変換した。次いで、この脱プロトネーション化(deprotonated)ポリアニリンを、5 リットルの蒸留水、次いで 2 リットルのメタノールで洗浄し、一定質量となるまで乾燥させた。

【0061】低分子量画分を、ソクスレー装置中で、クロロホルムを用いてポリマーを洗浄することにより除去した。調製されたエメラルディン塩基の固有粘度は、9.6% の硫酸中 0.1 重量% の溶液において、2.5 dL/g であった。

【0062】b) 式 (IV) の DBEEESSA の調製 DBEEESSA は、エステル化反応で、スルホコハク酸と 2-(2-ブトキシエトキシ) エタノールから調製された。このプロトコールは、以下の通りである： 70 重量% の水溶液形態の 10 g のスルホコハク酸 (50.5 mmol) を、24.6 g の 2-(2-ブトキシエトキシ) エタノール (151.5 mmol) と混合した。この反応を、純粋な窒素の一定気流下で、110°C で実施した。得られた産物を、真空下 (10<sup>-5</sup> mbar)、70 °C で一定の質量となるまで、乾燥させた。この産物を、<sup>1</sup>H NMR、IR、および元素分析により、同定および特徴決定した。

【0063】c) DBEEESSA でドープされたポリアニリンの自己支持型かつ引き伸ばし可能な膜の調製 111 mg のポリアニリン塩基と 302 mg の DBEEESSA (モル比 ドーパント/PANI = 0.5) を、22.2 g の 2,2-ジクロロ酢酸中で混合した。この溶液を、UV-vis-NIR スペクトルでさらなる変化が観察されなくなるまで、数日から数週間までの期間、攪拌した。自己支持型膜は、注ぎ込み(pouring)によりこの溶液から調製することが可能である。約 1 ml のこの溶液を、ポリプロピレン基板に堆積させた。この溶媒を、アルゴン雰囲気下で 45 °C で蒸発させることに

よって除去した。かくして得られた膜を、その基板から外し、かつ、一定質量となるまで真空下 (10<sup>-5</sup> mbar) で乾燥させた。得られた膜は、20–30 マイクロメートルのオーダーの厚みを有していた。

【0064】四端子法(4-contact method)により測定したその導電性は、周囲温度で 90 S/cm のオーダーであった。周囲温度で手動で引き伸ばされた膜は、195 % の破断時の伸びを示した。

#### 【0065】比較例 1

この比較例では、実施例 1 と同一のドーパント/ポリアニリンのモル比と、同一濃度の 2,2-ジクロロ酢酸中のポリアニリンを用いたが、しかし、ドーパントとして、参考文献 (5) に記載されている、DEHEPSA として公知の、4-スルホフタル酸の 2-エチルヘキシルジエステルを用いて、実施例 1 と同じ方法を行った。得られた導電性の膜は、115 S/cm の導電率を示し、かつ、36 % の破断時の伸びを示し、すなわち、殆ど満足できる機械特性を示さなかった。

#### 【0066】比較例 2

用いた溶媒が m-クレゾールであり、ドーパントが参考文献 (1) に記載されている、CSA として公知の、シヨウノウスルホン酸であることを除いて、実施例 1 と同一の実験条件を用いた。周囲温度における電気伝導率は 230 S/cm であり、破断時の伸びは 2 % であり、すなわち、非常に凡庸な機械特性であった。

#### 【0067】実施例 2

この実施例では、本発明に係るドープされたポリアニリンの膜の引き伸ばし特性を、参考文献 (2) で用いられる、AMPSA と称される、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸によりドープされたポリアニリンの膜と比較した。いずれの場合も、実施例 1 の手法、0.5 のドーパント/PANI モル比、および 2,2-ジクロロ酢酸中の PANI の 0.5 重量% 溶液を用いた。

【0068】モル比は、エメラルディンの 1 モノマー単位に対応するエメラルディン塩基のモル質量、90.5 g/mol、に基づいて算出した。

【0069】引き伸ばしテストを、同一の実験条件下、すなわち周囲温度で、1 mm/分の引き伸ばし速度で実施した。

【0070】一般式 (I) の範囲内に入る選択されたドーパントは、式 (III) の DBEEESSA または式 (IV) の DBEEESSA であった。

【0071】破断時の伸びの結果は、PANI/DBEEESSA については 130 %、PANI/DBEEESSA については 195 %、そして PANI/AMPSA については 115 % であった。

【0072】これらの例をあわせると、一般式 (I) に対応する本発明に係るドーパントの使用が、その導電特性を維持しつつも、ドープされたポリアニリンの膜の破

断時における伸びを有意味に改善することがはっきりと示された。

【0073】実施例3

実施例1と同一の実験条件、同一のドーパント/PANIモル比(0.5)、および同一の溶媒を用いて、式(III)のDBEESSAでドープしたPANIの自己支持型膜を調製した。

【0074】このドーパントは、DBEESSAに関する実施例1と同様に、ブトキシエタノールでスルホコハク酸をエステル化することによって調製された。得られたサンプルは、125S/cmの電気伝導率と130%の破断時の伸びを示した。

【0075】実施例4

実施例1と同一の実験条件、同一のモル比、および同一の溶媒を用いて、式(II)のDEHESSAでドープしたポリアニリンの自己支持型膜を調製した。

【0076】このドーパントは、商業的に入手可能なスルホナート形態のナトリウム塩から、イオン交換樹脂に通し、真空下で乾燥させることによって調製した。

【0077】得られたサンプルは、周囲温度において、110S/cmの電気伝導率と95%の破断時の伸びを示した。

【0078】かくして得られたDEHESSAによりドープされたポリアニリンの回折図(diffractogram)を、図1に示した。この図で、回折ピークの強度Iは、距離qの逆数の関数として表され、ここで $q = (2\pi/d)$ と定義され、dは結晶距離(crystallographic distance)の次元を有し、一般的にはブラッグの法則により決定される。27.1Åの層間距離(interlayer distance)に対応する、高強度のピークを、このグラフで観察することができる。この値は、ラメラ型の超分子組織化(supramolecular organization)の特徴である。この高度の分子組織化は、明らかに、ドーパントのカルボニル基とポリマーのアミン基との間の水素結合からもたらされる超分子相互作用によるものである。

【0079】比較例3

実施例1および比較例1と同一の実験条件を用いて、CSAとして公知の、ショウノウスルホン酸でドープされたポリアニリンの自己支持型膜を調製した。これは、周囲温度で230S/cmの電気伝導率と2%の破断時の伸びを示した。

【0080】2,2-ジクロロ酢酸中のドーパントDEHESSAを用いて実施例4で得られた導電性の膜(PANI-DEHESSA)、および、上述のように得られたm-クレゾール中のショウノウスルホン酸でドープされた従来技術に係るポリアニリンの導電性の膜(この組合せは(PANI-CSA)と称される)の、温度T(K)の関数としての換算導電率( $\sigma/\sigma_{max}$ )の変化を、図2に示した。

【0081】換算電気伝導率( $\sigma/\sigma_{max}$ )は、最大

導電率 $\sigma_{max}$ に対する実測の導電率 $\sigma$ の比率に対応する。問題の二つのサンプルについて、これらの両方が金属的挙動を示すことが指摘できる。PANI-CSAテストについては、導電性の最大は、285Kの温度で見出されたが、PANI-DEHESSAテストでは、導電性の最大は250Kの温度で見出された。これらの温度を超えて、温度が増加し続けると、電気伝導性が低下し、これは金属的挙動を反映する。

【0082】これらの実施例は、CSAをドープしたPANIよりDEHESSAをドープしたPANIの方が、かかる挙動が示される温度範囲がより広いという限りにおいて、一般式(I)に対応するドーパントの使用が、ポリアニリン膜の機械特性だけでなく金属的挙動をも改善することを示している。

【0083】実施例5

実施例4と同一の実験条件を用いて、ポリアニリンの自己支持型膜のキャスティングを意図した溶液を調製した。PANIの重量に対して30重量%の外的可塑剤、トリフェニルホスファートを、この溶液に加えた。このサンプルは、周囲温度で、102S/cmの導電性および100%の破断時の伸びを示した。

【0084】この実施例は、ドーピング特性を欠いた可塑剤の添加が、その高い電気伝導性を保持しながらも、ドープされたポリアニリンの引き伸ばし特性を改善することを示す。

【0085】実施例6

実施例1に従って調製したDEHESSAでドープしたPANIの9mgの溶液を、2,2-ジクロロ酢酸中のポリ(メチルメタクリラート)、PMMAの10重量%溶液であって、さらにPMMAの重量に対して30重量%の式(VII)のTPP可塑剤を含む溶液100mgと混合した。長い時間攪拌した後に、45℃でキャスティングすることによって、 $3 \times 10^{-1}$ S/cmの導電性を示す複合材料を得た。

【0086】実施例7

実施例1と同一の実験条件、同一のモル比、および同一の溶媒を用いて、式(II)のDEHESSAでドープされたPANI(PANI-DEHESSA1)の自己支持型された引き伸ばされていない膜を調製した。

【0087】また、77%まで引き伸ばした膜を、上記のようにして調製したサンプルを周囲温度で1mm/分の速度で引き伸ばすことによって調製した(PANI-DEHESSA2)。

【0088】温度に対する二つの膜の電気伝導性の変化を調べた。得られた結果は図3に示されている。

【0089】図3では、引き伸ばされていない膜のサンプルPANI-DEHESSA1が、周囲温度で75S/cmの電気伝導性を示すことに注目すべきである。これと同一のサンプルについては、導電性の最大は260Kの温度T<sub>MAX</sub>で見られる。

【0090】PANI-DEHESSA 2曲線では、77%まで引き伸ばされた膜のサンプルが、周囲温度で210 S/cmの電気伝導性を示し、かつ、190 Kにおいて導電性の最大を示したことに注目すべきである。

【0091】この実施例は、一般式(I)のドーパントの使用が、ドープされたポリアニリンの膜を周囲温度で

引き伸ばすこと、周囲温度における電気伝導性を少なくとも3倍増大させること、および金属的挙動の領域を少なくとも190 K程度に低い温度まで広げることを可能にすることを証明している。

【0092】

【参考文献】

- [1]: Synthetic Metals, 48, 1992, pp. 91-97.
- [2]: J. Phys.: Condens. Matter, 10, 1998, pp. 8293-8303.
- [3]: Polymer, 1993, Volume 34, Number 20, pp. 4235-4240.
- [4]: Synthetic Metals, 80, 1996, pp. 191-193.
- [5]: FR 2 796 379.

【図面の簡単な説明】

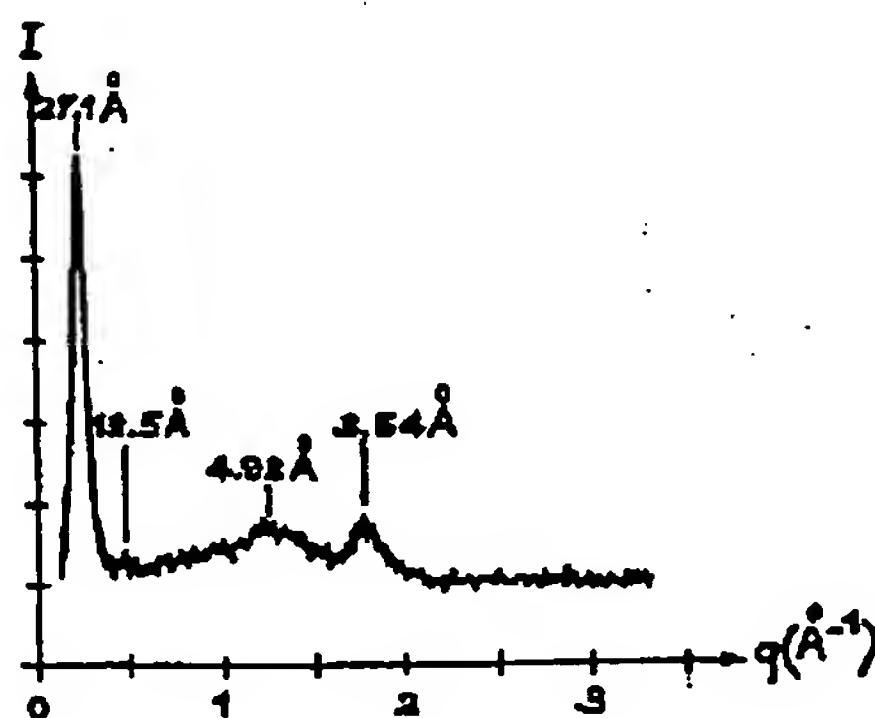
【図1】 本発明に係るドーパントによりドープされたポリアニリンの回折図を示す。このドーパントは式(I) I のDEHESSAである。

【図2】 本発明に従ってドープされたポリアニリンの膜、PANI/DEHESSA、および従来技術に従ってドープされたポリアニリンの膜、PANI/CSA の、温度(K)に対する電気伝導率( $\sigma / \sigma_{max}$ ) (S/cm)の変化を示す。導電率は、換算導電率の形

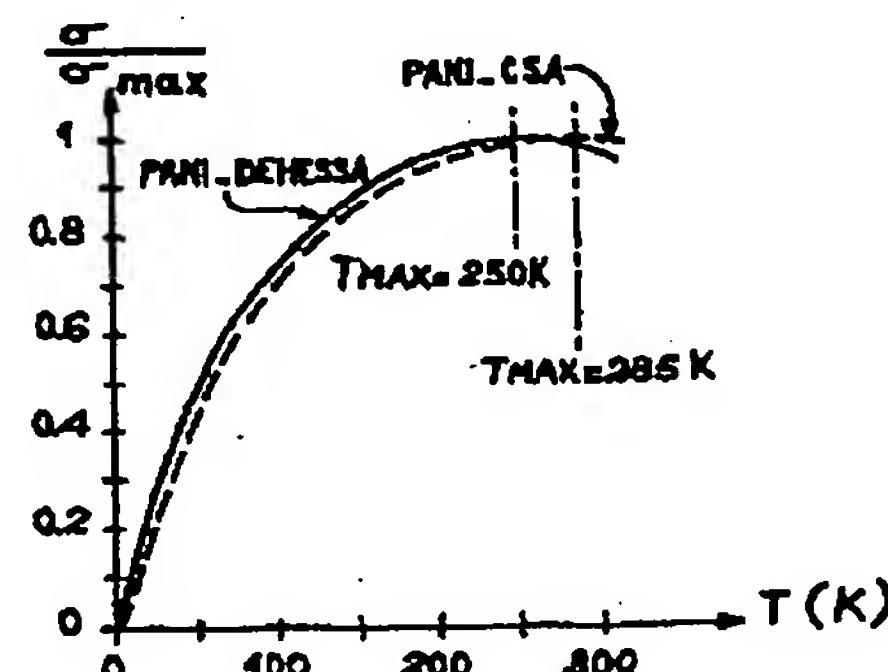
態、すなわち、最大導電率  $\sigma_{max}$  に対する測定された導電率  $\sigma$  の比率 ( $\sigma / \sigma_{max}$ ) で表されている。

【図3】 本発明に従ってドープされたポリアニリンの引き伸ばしていない膜、PANI/DEHESSA (PANI/DEHESSA 1)、および周囲温度で1 mm/分の速度で77%の伸び率まで引き伸ばした前記と同一の膜 (PANI/DEHESSA 2) の、温度(K)に対する電気伝導率  $\sigma_{dc}$  (S/cm) の変化を示す。

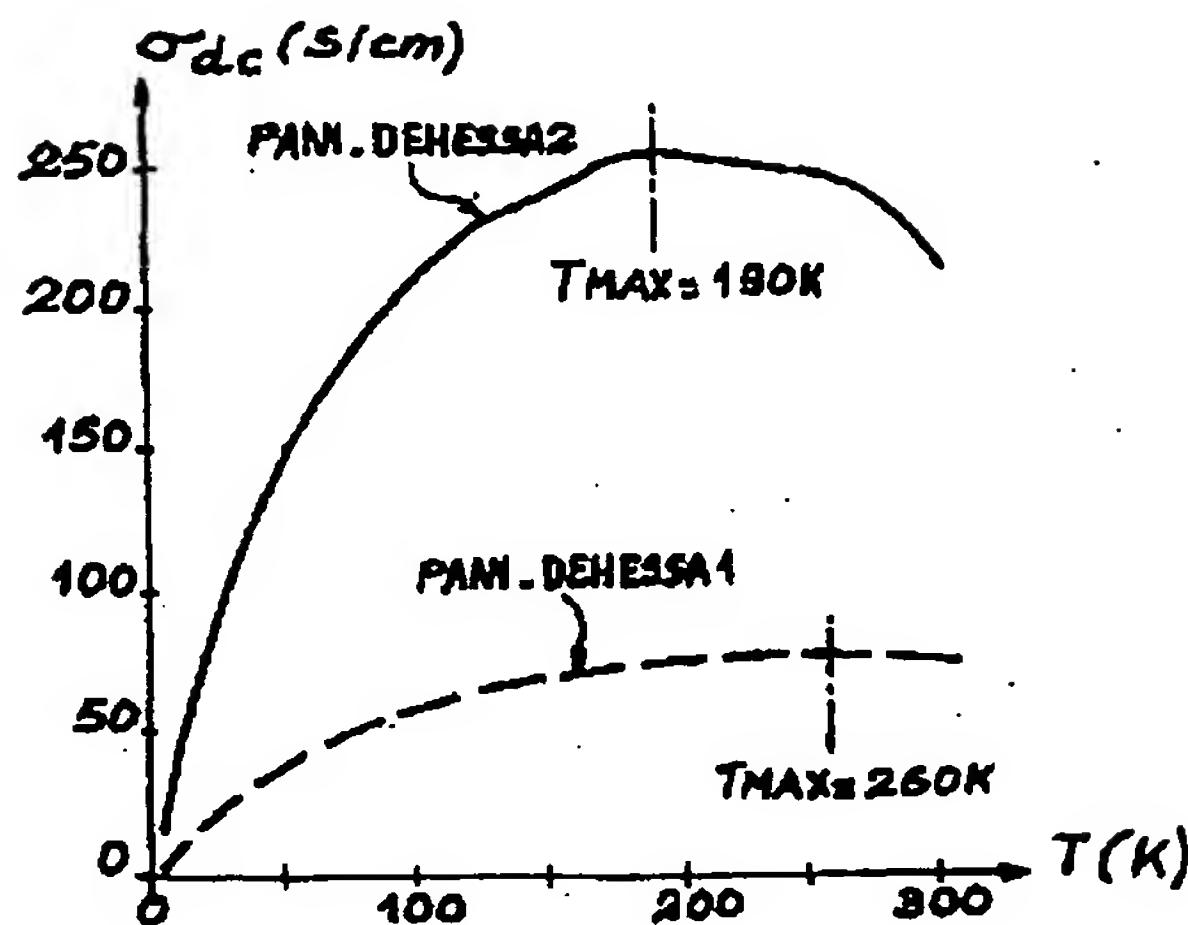
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 L 79/00		C 0 8 L 79/00	A
101/00		101/00	
H 0 1 B 1/12		H 0 1 B 1/12	G
1/20		1/20	Z
13/00		13/00	Z
	5 0 1		5 0 1 P
//(C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 79:00	A
79:00)			

(72) 発明者	アダム・プロン フランス・38120・サン・テグレーヴ・リ ュ・デ・ムトネ・71	F ターム(参考)	4F071 AA09 AA24 AA33 AA46 AA55 AA59 AC09 AC10 AC13 AC15 AE04 AE15 AE19 AF37 AH12 BA02 BB02 BC01
(72) 発明者	ブリュノ・デュフル フランス・45430・シェシ・リュ・ドゥ・ ヴェルダン・31	4J002	AB02W BD03W BG06W CF06W CL03W CM01X EF037 EH146 EW046 FB24X FD026 FD11X
(72) 発明者	パトリス・ラヌー フランス・38320・エイバン・アヴニユ・ ドゥ・ポアサ・18	FD207 GP00 GQ00	
(72) 発明者	ジャン-ピエール・トラヴェール フランス・38400・サン・マルタン・デー ル・リュ・スタンダール・14	4J043 PA02 QB02 RA08 SA05 SB01 UA121 YB05 YB38 YB42 ZA44 ZB49	
		5G301 DA28 DA42 DD10 DE01	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**